

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-172529**

(43)Date of publication of application : **21.06.1994**

(51)Int.CI.

C08G 73/10

B29C 41/12

C08J 5/18

// B29K 79:00

(21)Application number : **04-330466**

(71)Applicant : **MITSUBISHI KASEI CORP**

(22)Date of filing : **10.12.1992**

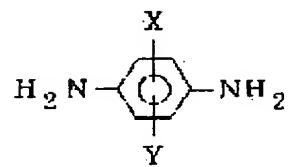
(72)Inventor : **MUKAI SEIICHI**

## (54) POLYIMIDE FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title film improved in strength and modulus of elasticity by casting a specified polyamic acid solution into a film, followed by heat treatment.

CONSTITUTION: An aromatic diamine component consisting of 0–80wt.% p-phenylenediamine and 100–20wt.% aromatic diamine of the formula wherein X and Y are each H, CH<sub>3</sub>, Cl or Br, but not simultaneously H's is reacted with an aromatic tetracarboxylic acid component consisting of 50–100wt.% pyromellitic anhydride and 50–0wt.% 3,4,3',4'-diphenyltetracarboxylic acid anhydride in a polar solvent to give a polyamic acid solution having a dilute solution viscosity (0.2g/dl solution in N-methyl-2-pyrrolidone at 30°C) of 1 to 7. This solution is cast into a film, which is then heat treated to form an imide.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# JP6172529

Publication Title:

POLYIMIDE FILM

Abstract:

PURPOSE:To obtain the title film improved in strength and modulus of elasticity by casting a specified polyamic acid solution into a film, followed by heat treatment.

CONSTITUTION:An aromatic diamine component consisting of 0-80wt.% p-phenylenediamine and 100-20wt.% aromatic diamine of the formula wherein X and Y are each H, CH<sub>3</sub>, Cl or Br, but not simultaneously H's is reacted with an aromatic tetracarboxylic acid component consisting of 50-100wt.% pyromellitic anhydride and 50-0wt.% 3,4,3',4'-diphenyltetracarboxylic acid anhydride in a polar solvent to give a polyamic acid solution having a dilute solution viscosity (0.2g/dl solution in N-methyl-2-pyrrolidone at 30 deg.C) of 1 to 7. This solution is cast into a film, which is then heat treated to form an imide.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172529

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 G 73/10  
B 2 9 C 41/12  
C 0 8 J 5/18  
// B 2 9 K 79:00

識別記号 NTF  
9285-4J  
7310-4F  
9267-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-330466

(22) 出願日 平成4年(1992)12月10日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 向井 誠一

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曜司

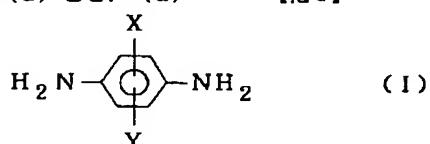
(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム状物

(57) 【要約】

【構成】 芳香族ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン(a)及び下記一般式(I)で表わされる芳香族ジアミン(b)と、芳香族テトラカルボン酸成分として無水ピロメリット酸(c)及び3,4,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物(d)とを、(a) \*

\* / (b) = 0 / 100 ~ 80 / 20 (重量比) 及び  
(c) / (d) = 50 / 50 ~ 100 / 0 (重量比) の組成にて反応させて得られるポリアミド酸溶液を、流延、製膜した後、熱処理してなるポリイミドフィルム状物。

【化1】



(X及びYは、各々H, CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>及びBrのうちから選ばれるものであり、かつ同時にHとなることはない。)

【効果】 p-フェニレンジアミンと無水ピロメリット酸とからなるポリイミド骨格を維持しつつ、高強度及び

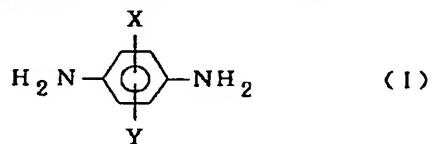
高弹性率で、しかも高い韌性を有するポリイミドフィルム状物が得られる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン(a)及び下記一般式(I)で表わされる芳香族ジアミン(b)と、芳香族テトラカルボン酸成分として無水ビロメリット酸(c)及び3,4,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物(d)とを、\*



( X 及び Y は、各々 H, CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub> 及び Br のうちから  
選ばれるものであり、かつ同時に H となることはない。 )

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、p-フェニレンビロメリットポリイミド骨格を有し、かつ高強度、高弾性率を有するポリイミドフィルム状物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリイミドは耐熱性、機械的特性、電気的特性に優れる材料であり、特に近年その剛直な構造に着目し、より高い耐熱性と、高強度、高弾性率等の機械的特性を有する材料化への検討が試みられている。中でも、p-フェニレンジアミンと無水ビロメリット酸とかなるp-フェニレンビロメリットポリイミド(以下、PPP Iと略称する)は、その骨格の剛直性、直線性において抜きんでた構造を有しており、繊維学会誌43巻、78頁(1987年)の報告において505GPaの理論弾性率が算出されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし現実にはこのポリイミドから得られる繊維ないしフィルムは極めてろく、実用に耐えられる材料を提供する迄に至っていない。

## 【0004】

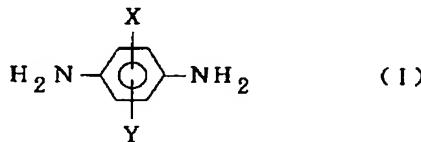
※【課題を解決するための手段】 本発明者は、この様なp-フェニレンジアミン/無水ビロメリット酸骨格に基づく極端な脆性を改良し、基本的に同骨格を維持しつつ、高強度・高弾性率を有するフィルム状物提供するべく鋭意検討した結果、特定の芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸とを特定組成にて反応して得られるポリアミド酸溶液を流延・成膜し、最終的にポリイミド化することにより、この目的を達成することを見い出し、本発明を得るに至ったものである。

【0005】 即ち、本発明の要旨は、芳香族ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン(a)及び下記一般式(I)で表わされる芳香族ジアミン(b)と、芳香族テトラカルボン酸成分として無水ビロメリット酸(c)及び3,4,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物(d)とを、(a)/b=0/100~80/20(重量比)及び(c)/(d)=50/50~100/0(重量比)の組成にて反応させて得られるポリアミド酸溶液を、流延、製膜した後、熱処理してなるポリイミドフィルム状物。

## 【0006】

## 【化2】

※



( X 及び Y は、各々 H, CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub> 及び Br のうちから  
選ばれるものであり、かつ同時に H となることはない。 )

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリアミド酸の原料は、芳香族ジアミン成分としてp-フェニレンジアミン(a)と上記一般式(I)で表わされる芳香族ジアミン(b)が用いられ、芳香族テトラカルボン酸として無水ビロメリット酸(c)と3,4,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物(d)が用いられる。

50 【0008】 また、これらの組成比は、(a)/(b)

3

$=0/100 \sim 80/20$ 、(c) / (d) = 50/5  
 0 ~ 100/0 である。すなわち、芳香族ジアミン全量中の p-フェニレンジアミンの組成は 0 ~ 80 重量% であり、芳香族テトラカルボン酸全量中の無水ビロメリット酸の組成は 50 ~ 100 重量% の範囲にある。これらの範囲の外では極めて脆く、また弾性率の低い材料しか得られない。

【0009】芳香族ジアミン中の上記一般式 (I) で示されるもの (核置換 p-フェニレンジアミン) としては、p-フェニレンジアミンにおける核芳香環がアルキル基又はハロゲン基で置換されたモノ置換体、或いはジ置換体が挙げられる。好ましくは、2-置換体または 2, 5-ジ置換体である。具体的には、2-メチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2-ブロム-p-フェニレンジアミン等を挙げることが出来る。

【0010】これらの原料は、芳香族ジアミンの総量と芳香族テトラカルボン酸の総量とが等モル近傍になる様に配合され、極性溶媒の存在下で公知の重合処理法を用いてポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液の形に転化される。極性溶媒としては、いわゆるアミド系溶媒が適切であり、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン (以下、NMP と略称する。) 等を具体的に挙げられる。

【0011】本発明に供されるポリアミド酸の分子量は、NMP 中 30°C、0.2 g/dl 濃度で測定される希薄溶液粘度 (以下  $\eta_{inh}$  と略称する) にして 1 ~ 7 が好ましい。 $\eta_{inh}$  が 1 未満の場合は機械的物性が十分でなく、7 を超えると溶液の極端な高粘度化により、取り扱い上の支障を生じる。この様にして得られるポリアミド酸溶液は、公知の方法により平板上に流延され、次いで製膜後、熱処理してイミド化され、最終的にフィルム状ポリイミドとして取り出される。

【0012】イミド化の処法としては、加熱のみによる方法か、あるいは、化学環化剤を併用しながら加熱する方法 (以下化学閉環法と略称する。) のいずれかの処法がとられる。化学環化剤としては通常、酸無水物/第 3 級アミンの組み合せが用いられるが、特に無水酢酸/ビリジンの系が好適である。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【比較例-1】p-フェニレンジミン (以下 PPDA と略称する) 1.5990 g 及び無水ビロメリット酸 (以下 PMDA と略称する) 3.2262 g を、4 つロフラスコに 45 ml の NMP と併に仕込み、N<sub>2</sub> シール下で 1 時間攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶

50

4

液の  $\eta_{inh}$  は 3.65 であった。この粘稠溶液を更に NMP で希釈し 6 重量% 溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し 3 モル倍量の無水酢酸及び 0.02 モル倍量のビリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し 3 hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオーブン中 80°C で 1 hr 加熱した後、ガラス板よりはがし、10 cm 径の円形の金枠に固定し、更に 150°C で 15 分、200°C で 15 分、350°C で 10 分、450°C で 10 分、そして 470°C で 5 分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは極めてもろく、機械的物性を測定するの不可能であった。

10

【0014】<実施例-1> 2-メチル-p-フェニレンジアミン (以下 2-CH<sub>3</sub>-PPDA と略称する)、1.4410 g 及び PMDA 2.5878 g を 4 つロフラスコに 40 ml の NMP と併に仕込み、N<sub>2</sub> シール下で 1 hr 30 分攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の  $\eta_{inh}$  は 5.13 であった。この粘稠溶液を更に NMP で希釈し 5 重量% 溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し 3 モル倍量の無水酢酸、及び 0.1 モル倍量のビリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し 2 hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオーブン中 80°C で 1 hr 加熱した後、ガラス板よりはがし、10 cm 径の円形の金枠に固定し、更に 150°C で 15 分、200°C で 15 分、350°C で 10 分、そして 450°C で 10 分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは比較例-1 に示されるフィルムと異なり韌性を有していた。

20

【0015】このフィルムから短冊状に切り出した試料の機械的物性は以下の通りであった。(測定機器: インテスコ社 IM-20。試料: 幅 5 mm、チャック間距離 50 mm、チャック間スピード 10 mm/min)

30

【0016】

【表1】

表 1

試料厚み	19.8 $\mu$
引張弾性率	20.1 GPa
引張強度	0.39 GPa

【0017】<実施例-2> 2-クロル-p-フェニレンジアミン (以下 2-Cl-PPDA と略称する)、1.9833 g 及び PMDA 3.0409 g を 4 つロフラスコに 50 ml の NMP と併に仕込み、N<sub>2</sub> シール下で 1.5 hr 攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の  $\eta_{inh}$  は 1.49 であった。この粘稠溶液を更に NMP で希釈し 8 重量% 溶液とした後、この溶液に

含有アミド酸量に対し3モル倍量の無水酢酸、及び0.06モル倍量のビリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し、2.5 hr室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオーブン中80°Cで1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し、更に150°Cで15分、200°Cで15分、350°Cで10分、450°Cで10分、そして470°Cで5分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは比較例-1に示されるフィルムと異なり韌性を有していた。

【0018】このフィルムから試料を短冊状に切り出し、実施例-1と同様に機械的物性測定に供した。結果は以下の通りであった。

【0019】

【表2】

表 2

試料厚み	18.6 μ
引張弾性率	20.1 GPa
引張強度	0.34 GPa

【0020】<実施例-3> PPDA 1.8157 g、2-CH<sub>3</sub>-PPDA 0.7779 g及びPMDA 5.0800 gを4つロフラスコに65mlのNMPと併に仕込みN<sub>2</sub>シール下1.5hr攪拌し粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液のη<sub>inh</sub>は5.15であった。この粘稠溶液を更にNMPで希釈し5重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し3モル倍量の無水酢酸及び0.02モル倍量のビリジンを加え攪拌脱泡し、3hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオーブン中80°Cで1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し、更に150°Cで15分、200°Cで15分、350°Cで10分、450°Cで10分そして470°Cで5分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的物性は以下の通りであった。

【0021】

【表3】

表 3

試料厚み	18.9 μ
引張弾性率	15.1 GPa
引張強度	0.21 GPa

【0022】<実施例-4> PPDA 1.1471 g 及び3,4,3',4'ジフェニルテトラカルボン酸無 50

水物(以下、BPDAと略称する。)3.0970 gを4つロフラスコに40mlのNMPと併に仕込み、N<sub>2</sub>シール下で1hr攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液のη<sub>inh</sub>は1.13であった。この溶液を更にPPDA 2.3422 g、2-CH<sub>3</sub>-PPDA 1.0064 g及びPMDA 6.5911 gを90mlのNMPと併に仕込み2hr攪拌した。この時点でのη<sub>inh</sub>は3.38であった。この粘稠溶液をNMPで希釈し、7重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し、3モル倍量の無水酢酸及び0.03モル倍量のビリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し3hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオーブン中80°Cで1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し、更に150°Cで15分、200°Cで15分、350°Cで10分、そして450°Cで10分加熱処理しポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的物性は以下の通りであった。

【0023】

【表4】

表 4

フィルム厚み	26.6 μ
引張弾性率	14.1 GPa
引張強度	0.34 GPa

【0024】<実施例-5> PPDA 0.8536 g 及びBPDA 2.3042 gを4つロフラスコに30mlのNMPと併に仕込み、N<sub>2</sub>シール下で2hr攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液のη<sub>inh</sub>は1.55であった。この溶液を更にPPDA 2.973 g、2-CH<sub>3</sub>-PPDA 1.2862 g及びPMDA 8.4309 gを120mlのNMPと併に仕込み1.5hr攪拌した。この時点でのη<sub>inh</sub>は4.66であった。この粘稠溶液をNMPで希釈し、7重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し、3モル倍量の無水酢酸及び0.03モル倍量のビリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し、4hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオーブン中80°Cで1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し更に150°Cで15分、200°Cで15分、350°Cで10分、そして450°Cで10分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的物性は以下の通りであった。

【0025】

【表5】

7

表 5

フィルム厚み	27.2 $\mu$
引張弾性率	14.6 GPa
引張強度	0.26 GPa

【0026】<比較例-2>PPDA 1.2350 g 及びBPDA 3.3355 gを4つロフラスコに40 m lのNMPと併に仕込み、N<sub>2</sub>シール下で1 h r攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の $\eta_{inh}$ は1.23であった。この溶液に更にPPDA 3.5318 g及びPMDA 7.2011 gを100 m lのNMPと併に仕込み2 h r攪拌した。この時点での $\eta_{inh}$ は4.19であった。この粘稠溶液をNMPで希釈し7重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し3モル倍量の無水酢酸及び0.02モル倍量のビリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し3 h r、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオーブン中80°Cで1 h r加熱した後、ガラス板よりはがし、10 cm径の円形の金枠に固

8

定し、更に150°Cで15分、200°Cで15分、350°Cで10分、そして450°Cで10分加熱処理しポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的物性は以下の通りであり、引張弾性率は低下の傾向を示した。

【0027】

【表6】

表 6

フィルム厚み	28.1 $\mu$
引張弾性率	10.2 GPa
引張強度	0.26 GPa

【0028】

【発明の効果】本発明法により実質的にp-フェニレンジアミンと無水ビロメリット酸とからなるポリイミド骨格を維持しつつ、高強度及び高弾性率でしかも高い韌性を有するフィルム状物を提供することが出来る。

20